

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-335614

(43)Date of publication of application : 17.12.1993

(51)Int. Cl.

H01L 31/10

H01L 31/04

(21)Application number : 04-166790

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1992

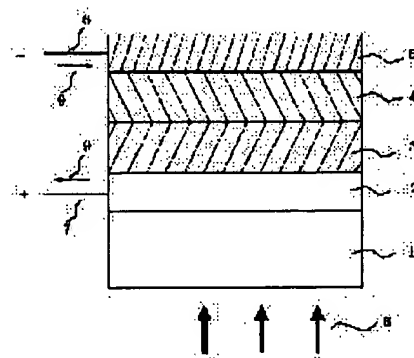
(72)Inventor : SHIGEMATSU KAZUYOSHI  
HOSOKAWA CHISHIO

## (54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a photoelectric conversion element which has an excellent photoelectric conversion characteristic and is not deteriorated much even when a high-luminance light source is used by successively forming a p-type semiconductor layer, a fullerene layer, and back electrode on a transparent substrate.

**CONSTITUTION:** This element is constituted by successively forming a transparent electrode 2, p-type semiconductor layer 3, a fullerene layer 4, and back electrode 5 on a transparent substrate 1 and, when illuminating light is emitted from the surface of the substrate 1 by connecting lead wires 6 and 7, the electrodes 2 respectively becomes a positive and negative poles and a photoelectric current starts to flow. In addition, while high quantum efficiency and an excellent rectifying property are obtained, it is considered that these characteristic are realized by the combinational effect of the semiconductor layer 3 and a fullerene layer 4 which functions as an n-type semiconductor. Since the photoelectric conversion element is constituted in a laminated state, the element has excellent photoelectric conversion characteristics, such as high photoelectric current efficiency, high rectifying property, etc., and, at the same time, the element can exerts an excellent performance without causing any optical deterioration even when a high-luminance light source is used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 DETAILED DESCRIPTION
 

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] about an optoelectric transducer, this invention is upwards excellent in the photoelectric transfer characteristic, excellent also in weatherability -- the light source of high brightness also has little photodegradation -- in more detail, and, moreover, easy to manufacture -- etc. -- it is the optoelectric transducer which has an advantage, for example, is related with the optoelectric transducer which can be suitably used as a solar battery, a photosensor, a light-receiving device, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Now, the solar battery put in practical use is manufactured using the silicon of the shape of a single crystal, polycrystal, or amorphous. However, since the optoelectric transducer of these former needs to use the thing of a high grade extremely as raw material silicon, it has the difficulty that the manufacturing process is complicated and cost becomes very high. Moreover, although development of the optoelectric transducer of an organic system with an easy manufacturing method is also furthered, since the coloring matter of an organic system has problems, like weatherability and conductivity are generally low, it has not resulted in development of a practical element.

[0003] By the way, the fullerene of C60, C70, and C84 grade which are the carbon cluster which has closed-shell structure as a new carbon material is compounded by lasing, arc discharge, etc. of graphite, and research for these use development is briskly advanced recently.

[0004] In such research, it is found out that photoelectrical converter ability is in fullerene C60 the very thing recently.

[0005] For example The vacuum evaporations of the fullerene layer (what contains fullerene C70 5 to 15% in fullerene C60) is carried out between the electrodes with a transparent substrate which carried out vacuum deposition of the Au electrode on the melting Ishi [ Hidemoto ] board. It is reported that the photoelectric transfer characteristic is shown by optical irradiation whose element made into the sandwich structure is the wavelength range of 400-900nm [the collection of the first time C60 synthesis symposium lecture summaries of south Shinji and Chemical Society of Japan C60 study group, p79-82, and September 6, Heisei 3]. In the case of this element, even when a fullerene layer is close to a monomolecular layer, it is shown that an effective thing and a photocurrent value are proportional to the 2.5th power of this voltage in the range of those inter-electrode applied voltage 600-1300V, and proportional to the 0.5th power of this irradiation light intensity in irradiation light on-the-strength  $5 \times 10^{14}$ - $5 \times 10^{15}$  photon  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Moreover, if this element is moved from under a vacuum to the bottom of air atmosphere, since both a photocurrent value and a dark current value will increase greatly, acting as oxygen or a dopant [ as opposed to fullerene in water ] has also guessed.

[0006] Moreover, on a slide glass, on the field of aluminum electrode (front electrode) deposited as a translucence-like thin film, carry out vacuum deposition of the pure fullerene C60, and fullerene C60 layer with a thickness of about 100nm is formed. It is also reported that the element of composition of having prepared aluminum or Au vacuum evaporations film as a back electrode on the fullerene C60 layer field shows a photo-electric-translation operation [the collection of the second time C60 synthesis symposium lecture summaries of Yoshitomo Yonehara et al. and Chemical Society of Japan C60 study group, p68-70, and September 6, Heisei 3]. Although 1 photon process generates a photocurrent under weak light irradiation in the case of this element, under strong light irradiation, it admits generating by two-photon process. Moreover, since the photocurrent value was much larger than the case where the direction at the time of carrying out from a front electrode (aluminum electrode) side performs optical irradiation (wavelength of 400nm) from a back electrode side, when the interface (a front aluminum electrode and fullerene C60 layer) has judged with what shows optical activity and just carries out a front aluminum electrode in the experiment of the dark current voltage characteristic on the other hand, it is also admitted that the rectifying action of the forward direction is shown. Furthermore, the high rectifying characteristic and photoelectrical flow rate child efficiency of the above since existence of the aluminum oxide (AlOx) produced from the result of ESCA analysis of an element by contact to air in the interface of aluminum electrode of a front and a fullerene layer is accepted are this AlOx. The idea of being based on the MIS junction based on an insulating layer is also proposed.

[0007] Thus, the optoelectric transducer constituted from a form which joins a metal-electrode pair called aluminum and Au to the layer of fullerene C60 directly is already known, and research on many properties of these elements is advanced.

[0008] However, the optoelectric transducer by combination with the fullerene of fullerene C60 grade and a p type semiconductor was not yet known.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made based on the aforementioned situation.

[0010] the purpose of this invention is upwards excellent in the photoelectric transfer characteristics, such as photocurrent efficiency and a rectifying action, excellent also in weatherability -- the light source of high brightness also has little photodegradation -- and, moreover, easy to manufacture -- etc. -- it is in offering the optoelectric transducer which has an advantage

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person repeated research wholeheartedly about the new element composition of the optoelectric transducer using the fullerene of fullerene C60 grade that the aforementioned purpose should be attained. Consequently, the p type semiconductor layer other than a fullerene layer was used at least, and the element which has the composition which carried out the laminating of a p type semiconductor layer, a fullerene layer, and the back electrode one by one on the transparent electrode on a transparent base material found out the outstanding optoelectric transducer and outstanding bird clapper which satisfy the aforementioned purpose.

[0012] This invention persons came to complete this invention mainly based on these knowledge.

[0013] That is, this invention relates to the optoelectric transducer characterized by having carried out the laminating of a p type semiconductor layer, a fullerene layer, and the back electrode one by one, and constituting them on the transparent electrode on a transparent base material.

[0014] As the aforementioned transparent base material used for the element of this invention, especially a limit has usable things of various kinds of transparent quality of the materials, such as what there is not and is regularly used by optoelectric transducers, such as a well-known solar battery, etc. As the example, the thing of organic systems, such as a thing of inorganic [ , such as glass and a quartz, ] or a ceramic system and a transparent resin, or the thing which combined them can be illustrated, for example.

[0015] What has conductivity sufficient by various kinds of transparence, such as what especially a limit does not have as the aforementioned transparent electrode used as a component of the element of this invention, and is regularly used by optoelectric transducers, such as a well-known solar battery, etc., is usable. As the example, the metal system thin film-like electrode which has transparency, such as metallic-oxide system transparent electrodes, such as an ITO membrane electrode and a NESA membrane electrode, aluminum thin film, and Au thin film, can mention what compounded these, for example. Also in these, usually, metallic-oxide system transparent electrodes, such as an ITO membrane electrode, are used suitably, and especially an ITO membrane electrode is adopted suitably.

[0016] The aforementioned p type semiconductor layer used as a component of the element of this invention can be constituted as a layer of a p type semiconductor which consists of various kinds of material, such as a well-known p type semiconductor material. As this p type semiconductor, various kinds of p type semiconductors by the p type semiconductors of inorganic systems, such as various kinds of p type semiconductors which consist of organic system compounds, such as a phthalocyanine, various metal phthalocyanines, a triphenylamine derivative, a hydrazone system derivative, and a stilbene system derivative, GaAs, CdS, and silicon, or such combination etc. can be mentioned, for example. Also in these, the thing of organic systems, such as a metal phthalocyanine, is suitably used at the point referred to as being easy to perform the stratification by easy methods, such as the solvent applying method and a simple vacuum deposition method. Of course, inorganic system semiconductors, such as p type silicon regularly used by the conventional solar battery etc., are also used suitably.

[0017] Although there are some which contain various kinds of metals as the aforementioned metal phthalocyanine, as long as realization of a p type semiconductor property is possible, you may contain what metal kind. As an example of such a thing, Cu phthalocyanine, titanylphthalocyanine, aluminum phthalocyanine chloride, etc. can be mentioned, for example. Also in these, Cu phthalocyanine, titanylphthalocyanine, etc. can use it suitably, for example.

[0018] In addition, formation of this p type semiconductor layer can be performed using various kinds of methods, such as a well-known method. This p type semiconductor layer can be suitably selected as various kinds of gestalten or the layers of a character, such as polycrystal by a single crystal wafer, the polycrystal wafer, the vacuum deposition, CVD, the solvent applying method, etc., amorphous-like films, or these layers that were combined, in that case. For example, the amorphous silicons formed of the single crystal silicon wafer which has a p type semiconductor property, a polycrystal silicon wafer, CVD, etc., or such multicomputer system material can be used suitably, and polycrystal silicon and an amorphous silicon are usually suitable, when using p type silicon from the point of a price also in these. Moreover, in the case of the p type semiconductor material of organic systems, such as a metal phthalocyanine, the layer formed by the solvent applying method or the vacuum deposition method is usually suitably used from the point that film production operation is simple.

[0019] Furthermore, you may make this p type semiconductor layer contain other components other than p type semiconductor material in the range which does not check the purpose of this invention if needed. For example, the stratification may be performed using a suitable cementitious material, and a photosensitizer and a doping agent may be added suitably.

[0020] The aforementioned fullerene layer used as a component of the element of this invention is constituted as a layer which consists of one sort or two sorts or more of fullerene. As fullerene used for this fullerene layer, the fullerene of various kinds of carbon numbers of C60, C70, and C84 grade can be mentioned, and these can be used by the one-sort independent, or can also use two or more sorts together as mixture etc., for example. What makes a principal component fullerene C60 or fullerene C60, and contains other fullerene of fullerene C70 grade in this especially also in these is used suitably.

[0021] In addition, if needed, a suitable doping agent may be suitably added in these fullerene or a fullerene layer, and a fullerene layer may be formed in it using the fullerene doped beforehand in that case. Moreover, in these fullerene or the fullerene layer, other components may be contained in the range which does not check the purpose of this invention, or suitably, other

components are added and layer formation may be carried out if needed. That is, as a formation raw material of a fullerene layer, the fullerene of a high grade may be used and the fullerene containing a little impurity may be used. Moreover, you may make a fullerene layer form using a suitable cementitious material.

[0022] The thing of the quality of the material which has various kinds of conductivity can constitute the aforementioned back electrode used as a component of the element of this invention. As this back electrode, usually, although metal electrodes, such as aluminum, Au, and an Mg-Ag alloy, are used suitably, it is not necessarily limited to the thing of a metal system, and things other than metal electrodes, such as a conductive oxide and conductive resin, can also be used if needed.

[0023] As thickness of the aforementioned p type semiconductor layer, it is usually appropriate preferably to select [ 5-200nm ] in the range of 10-150nm. even if it makes it not much thick so that the effect (for example, the improvement effects originating in p-n junction, such as photocurrent efficiency and a rectifying characteristic) as a p type semiconductor may not fully be demonstrated for this thickness by less than 5nm and this thickness may exceed 200nm on the other hand, there is what the trouble of not seeing but a performance falling by the increase in internal resistance etc. on the contrary produces the further improvement in the effect corresponding to the increase in the thickness for

[0024] as the monomolecular layer of fullerene usually used as thickness of the aforementioned fullerene layer -- thickness (for example, about 5nm) - it is appropriate preferably to select [ 200nm ] in the range of 10-150nm. Thus, although the minimum of the thickness of this fullerene layer can be made into the thickness as a monomolecular layer of the fullerene to be used, in order to make the stable higher photoelectric transfer characteristic realize, it is desirable to consider as the thickness of 10nm or more as mentioned above. Thus, while the outstanding photoelectric transfer characteristics, such as high photocurrent efficiency and a high rectifying action, were demonstrated by preparing the fullerene layer of the thickness more than a uniform monomolecular layer, when the p type semiconductor material of an organic system is used for a p type semiconductor layer, the highly efficient optoelectric transducer which has high weatherability (for example, it is easy to be the endurance in which the light source of high brightness does not have photodegradation, either) can be realized. On the other hand, even if it makes it not much thick so that the thickness of this fullerene layer may exceed 200nm, the further improvement in the effect corresponding to the increase in the thickness is not found, but the trouble of a performance falling by the increase in internal resistance etc. on the contrary may produce it.

[0025] In addition, what is necessary is for there to be especially no limit and just to select it in suitable thickness suitably according to the purpose of use etc. as each thickness of the aforementioned transparent base material, a transparent electrode, and a back electrode.

[0026] It is important for the element of this invention on the aforementioned transparent electrode on the aforementioned transparent base material that the aforementioned p type semiconductor layer, the aforementioned fullerene layer, and the aforementioned back electrode have the composition by which the laminating is carried out in this sequence. Although drawing 1 is cross-section explanatory drawing showing one example of the composition of the element of this invention, it should just be taken as the composition to which the laminating of the transparent base material 1, a transparent electrode 2, the p type semiconductor layer 3, the fullerene layer 4, and the back electrode 5 was carried out one by one at least in this way.

[0027] In addition, in the example of drawing 1, although each class is shown as monolayer structure, respectively, these transparent base materials, a transparent electrode, a p type semiconductor layer, a fullerene layer, and a back electrode are good also as multilayer structure which consists of more than two-layer if needed, respectively. Moreover, among these each class, you may prepare a suitable interlayer in the range which does not check the purpose of this invention if needed. For example, the i-type-semiconductor layer of thickness suitable between a p type semiconductor layer and a fullerene layer may be prepared, and the oxide layer may be formed in the metal-electrode side.

[0028] As shown also in drawing 1, of course, the mechanism suitably connected to the external circuit of lead wire 6 and 7 grades so that it may usually be carried out can be prepared in this element.

[0029] As shown in drawing 1 at the time of the use as an optoelectric transducer of the element of this invention, irradiation introduction of the irradiation light 8 will be carried out into an element from the field of the transparent base material 1. In that case, photoelectromotive force occurs efficiently and a high rectifying action is shown. Since in the case of this element a transparent electrode 2 turns into a positive electrode (+ very) and the back electrode 5 turns into a negative electrode (- very) by optical irradiation, the photocurrent 9 of the direction shown in drawing 1 will flow at the time of use.

[0030] In addition, in the element of this invention, the aforementioned fullerene layer functions as a n-type semiconductor. Although the element of this invention shows high photoelectrical flow rate child efficiency and the outstanding rectifying action, it is thought that these outstanding properties are realized by the combination effect (p-n junction) of the fullerene layer which functions as a p type semiconductor layer and a n-type semiconductor at least.

[0031] The element of this invention can be manufactured using various technique, such as various kinds of well-known producing-film methods and the laminating technique. For example, the layer and electrode of each above can be formed with the application of various kinds of technique, such as an application of vacuum deposition, sputtering, a solution, or dispersion liquid, and dryness. Moreover, in case a fullerene layer and a p type semiconductor layer are made to form especially as described above, you may make it bind using a suitable binder suitably.

[0032] Moreover, there is especially no limit also as built-up sequence of each class, and it can constitute from arbitrary sequence. For example, a transparent electrode may be made to form beforehand on the predetermined field of a transparent base material, and a p type semiconductor layer, a fullerene layer, and a back electrode may be formed in this transparent electrode one by one, or a fullerene layer and a p type semiconductor layer may be formed one by one on the predetermined field of a back

electrode, and the transparent electrode supported by the transparent base material on this p type semiconductor layer may be joined. Of course, a transparent electrode may be formed on the field of a p type semiconductor layer, and an element may be constituted. Thus, the element of this invention can be manufactured with various manufacturing processes and methods.

[0033] As explained to the detail above, the optoelectric transducer of this invention Since it is considering as the laminating composition which has arranged at least these and in order of the specification of the above [ a transparent base material, a transparent electrode, and a back electrode ] using a fullerene layer and a p type semiconductor layer It is the good highly efficient optoelectric transducer of the endurance in which high weatherability is demonstrated when the p type semiconductor material of an organic system is used for a p type semiconductor layer, while the outstanding photoelectric transfer characteristics, such as high photocurrent efficiency and a high rectifying action, were shown, for example, the light source of high brightness does not have photodegradation, either. Moreover, since the solvent organic system p type semiconductor material which can produce a film can be easily used especially for the optoelectric transducer of this invention suitably by the vacuum deposition method or the solution applying method, manufacture of an element is remarkable also from this point, and it is easy, and also has the advantage on manufacture of being able to reduce a manufacturing cost.

[0034] Therefore, the optoelectric transducer of this invention can begin a solar battery, and can use it suitably as an optoelectric transducer in various kinds of use fields, such as a photo sensor and a photosensor.

[0035]

[Example] Although the example and its example of comparison of this invention explain this invention still more concretely below, this invention is not limited to these examples.

[0036] On it, vacuum deposition of the Cu phthalocyanine was carried out to the thickness of 40nm as a p type semiconductor on the field of the ITO film of a glass substrate with an example IITO film, vacuum deposition of C60 was carried out to the thickness of 40nm, on the field of 60 layers of these C, the vacuum evaporations of the magnesium-silver alloy was carried out as a back electrode, and the element was formed. With the lens, it condensed, the light of the tungsten lamp which attached the heat ray cut-off filter to this element was irradiated, and the photoelectromotive force generated in an ITO film (transparent electrode) and back inter-electrode was measured at that time. When the light of incidence power 270 mW/cm<sup>2</sup> was irradiated, they were open end voltage 0.25V, short-circuit current 2.5 mA/cm<sup>2</sup>, and 0.07% of power conversion efficiencies.

[0037] It is N and N-screw (2, 5-JITA challs buthylphenyl) as example of comparison 1 n-type semiconductor. - The element was produced by the same operation as an example 1 except the layer of 3, 4, 9, and 10-perylene dicarboxyimide having been formed. As a result of measuring the photoelectric transfer characteristic similarly about this element, photoelectromotive force was hardly observed. In the combination of these well-known p types and an n type organic semiconductor, when the incidence power of the light source was large, it checked that photoelectromotive force could not be obtained.

[0038] It is shown that the optoelectric transducer which carried out the laminating of the C60 which is one sort of fullerene also from this result and the result of an example 1 is excellent in optical resistance.

[0039]

[Effect of the Invention] The optoelectric transducer of this invention is a new optoelectric transducer constituted combining the fullerene layer and p type semiconductor layer which consist of fullerene of C60 grade. Moreover, these layers, Since it is considering as the laminating composition arranged in order of the specification of the above [ a transparent base material, a transparent electrode, and a back electrode ] at least While the outstanding photoelectric transfer characteristics, such as high photocurrent efficiency and a high rectifying action, were shown, when the p type semiconductor material of an organic system is used for a p type semiconductor layer, high weatherability is obtained, and the performance whose light source of high brightness is also photodegradation and which was [ be / nothing ] excellent is demonstrated. Moreover, since an organic system p type semiconductor material which can produce a film easily especially by the easy producing-film methods, such as a vacuum deposition method and the solution applying method, can be used suitably and a fullerene layer can be produced easily similarly, manufacture of an element is remarkable also from this point, and the optoelectric transducer of this invention is easy, and also has the advantage on manufacture of being able to reduce a manufacturing cost.

[0040] That is, according to this invention, the new optoelectric transducer which has an advantage, such as excelling in an above-mentioned basic property and above-mentioned practicality, and excelling also in productivity, for example, can be used in favor of various kinds of uses, such as a solar battery, can be offered, and the value on the industry is very large.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

---

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is cross-section explanatory drawing showing one example of the composition of the optoelectric transducer of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Transparent Base Material
- 2 Transparent Electrode
- 3 P Type Semiconductor Layer
- 4 Fullerene Layer
- 5 Back Electrode
- 6 Lead Wire
- 7 Lead Wire
- 8 Irradiation Light
- 9 Photocurrent

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

---

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The optoelectric transducer characterized by having carried out the laminating of a p type semiconductor layer, a fullerene layer, and the back electrode one by one, and constituting them on the transparent electrode on a transparent base material.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-335614

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 L 31/10

31/04

8422-4M

7376-4M

H 0 1 L 31/ 10

31/ 04

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-166790

(22)出願日

平成4年(1992)6月3日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 重松 一吉

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

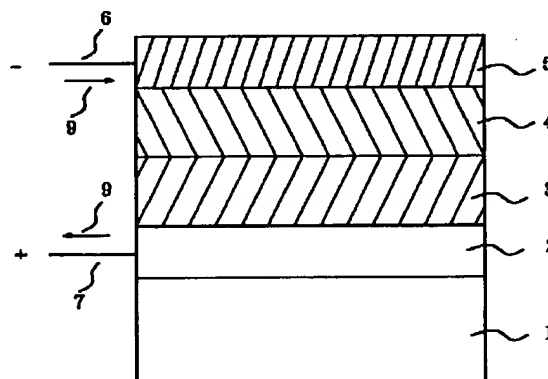
(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 光電変換素子

(57)【要約】

【目的】 光電変換特性に優れる上に高輝度の光源でも光劣化が少ないなど耐候性にも優れ、しかも製造が容易である光電変換素子を提供する。

【構成】 透明基材上の透明電極上に、p型半導体層、フラーレン層及びバック電極を順次積層して構成した光電変換素子。



- 1 透明基材
- 2 透明電極
- 3 p型半導体層
- 4 フラーレン層
- 5 バック電極
- 6 リード線
- 7 リード線
- 8 照射光
- 9 光電流



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上の透明電極上に、p型半導体層、フラーレン層及びバック電極を順次積層して構成したことを特徴とする光電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光電変換素子に関し、更に詳しくは、光電変換特性に優れる上に高輝度の光源でも光劣化が少ないなど耐候性にも優れ、しかも製造が容易であるなどの利点を有する光電変換素子であって、

例えば、太陽電池、光センサ、受光デバイスなどとして好適に利用することができる光電変換素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、実用化されている太陽電池は、単結晶、多結晶あるいはアモルファス状のシリコンを用いて製造されている。しかし、これら従来の光電変換素子は、原料シリコンとして極めて高純度のものを用いることが必要であることから、その製造工程が複雑で、コストが非常に高くなるという難点がある。また、製造法が簡単な有機系の光電変換素子の開発も進められているが、有機系の色素は一般に耐候性や導電性が低いなどの問題を有しているため実用的な素子の開発には至っていない。

【0003】ところで、最近、グラファイトのレーザ処理やアーク放電等によって新しい炭素材料として閉殻構造を有するカーボンクラスターであるC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>84</sub>等のフラーレン類が合成され、これらの用途開発のための研究が盛んに進められている。

【0004】こうした研究の中で、最近、フラーレンC<sub>60</sub>自体に光電変換機能があることが見出されている。

【0005】例えば、溶融石英基板上にAu電極を真空蒸着した透明基板付電極の間にフラーレン層（フラーレンC<sub>60</sub>にフラーレンC<sub>70</sub>を5～15%含有するもの）を蒸着してサンドイッチ構造とした素子が波長範囲400～900nmの光照射によって光電変換特性を示すことが報告されている〔南 信次、日本化学会C<sub>60</sub>研究会第一回C<sub>60</sub>総合シンポジウム講演要旨集、p79～82、平成3年9月6日〕。この素子の場合、フラーレン層が単分子層に近い場合でも有効であること、光電流値が、それらの電極間印加電圧600～1300Vの範囲で、該電圧の2.5乗に比例し、照射光強度 $5 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15}$  フォトン $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ の範囲で、該照射光強度の0.5乗に比例することが示されている。また、該素子を真空中から空気雰囲気下に移すと光電流値及び暗電流値が共に大きく増加することから酸素や水がフラーレンに対するドーパントとして作用していることも推察している。

【0006】また、スライドガラス上に半透明状薄膜として蒸着したA1電極（フロント電極）の面上に純粋なフラーレンC<sub>60</sub>を真空蒸着し厚み100nm程度のフラ

ーレンC<sub>60</sub>層を形成し、そのフラーレンC<sub>60</sub>層の面上にバック電極としてA1又はAu蒸着膜を設けた構成の素子が光電変換作用を示すことも報告されている〔米原祥友ら、日本化学会C<sub>60</sub>研究会第二回C<sub>60</sub>総合シンポジウム講演要旨集、p68～70、平成3年9月6日〕。この素子の場合、光電流は、弱光照射下では1光子過程により生成するが、強光照射下では2光子過程で生成することを認めている。また、光照射（波長400nm）をフロント電極（A1電極）側から行った場合の方がバック電極側から行った場合よりも光電流値がずっと大きいことから、フロントA1電極とフラーレンC<sub>60</sub>層との界面が光活性を示すものと判定しており、一方、暗電流電圧特性の実験ではフロントA1電極を正にした時に順方向の整流性を示すことも認めている。更に、素子のESCA分析の結果からフロントのA1電極とフラーレン層の界面に空気との接触により生じたアルミニウム酸化物（AlO<sub>x</sub>）の存在が認められることから、上記の高い整流特性及び光電流量子効率がこのAlO<sub>x</sub>絶縁層に基づくMIS接合によるという考えも提案している。

【0007】このように、フラーレンC<sub>60</sub>の層にA1やAuという金属電極対を直接接合する形で構成した光電変換素子はすでに知られており、これら素子の諸特性についての研究が進められている。

【0008】ところが、フラーレンC<sub>60</sub>等のフラーレン類とp型半導体との組み合わせによる光電変換素子は未だ知られていなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記事情に基づいてなされたものである。

【0010】本発明の目的は、光電流効率、整流性等の光電変換特性に優れる上に高輝度の光源でも光劣化が少ないなど耐候性にも優れ、しかも製造が容易であるなどの利点を有する光電変換素子を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成すべく、フラーレンC<sub>60</sub>等のフラーレン類を用いる光電変換素子の新しい素子構成について鋭意研究を重ねた。その結果、フラーレン層の他に少なくともp型半導体層を用い、透明基材上の透明電極上に、p型半導体層、フラーレン層、バック電極を順次積層した構成を有する素子が前記目的を満足する優れた光電変換素子となることを見出した。

【0012】本発明者らは主としてこれらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、透明基材上の透明電極上に、p型半導体層、フラーレン層及びバック電極を順次積層して構成したことを特徴とする光電変換素子に係る。

【0014】本発明の素子に用いる前記透明基材としては、特に制限はなく、公知の太陽電池等の光電変換素子

などに常用されるものなど各種の透明な材質のものが使用可能である。その具体例としては、例えば、ガラス、石英などの無機若しくはセラミックス系のもの、透明樹脂等の有機系のもの、あるいはそれらを組み合わせたものなどを例示することができる。

【0015】本発明の素子の構成要素として用いる前記透明電極としても、特に制限はなく、公知の太陽電池等の光電変換素子などに常用されるものなど各種の透明で十分な導電性を有するものが使用可能である。その具体例としては、例えば、ITO膜電極、NESA膜電極等の金属酸化物系透明電極、Al薄膜やAu薄膜などの透明性を有する金属系薄膜状電極など、あるいは、これらを複合したものなどを挙げることができる。これらの中でも、通常は、ITO膜電極などの金属酸化物系透明電極が好適に使用され、特にITO膜電極が好適に採用される。

【0016】本発明の素子の構成要素として用いる前記p型半導体層は、公知のp型半導体材料等の各種の材料からなるp型半導体の層として構成することができる。該p型半導体としては、例えば、フタロシアニン、各種金属フタロシアニン、トリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン系誘導体、スチルベン系誘導体等の有機系化合物からなる各種のp型半導体、GaAs、CdS、シリコン等の無機系のp型半導体、あるいは、これらの組み合わせによる各種のp型半導体などを挙げることができる。これらの中でも、金属フタロシアニン等の有機系のものが、溶媒塗布法、単純な真空蒸着法等の簡単な方法によって層形成を行いやすいと言う点で好適に使用される。もちろん、従来の太陽電池等に常用されているp型シリコン等の無機系半導体も好適に使用される。

【0017】前記金属フタロシアニンとしては、各種の金属を含有するものがあるが、p型半導体特性を実現可能なものであればどのような金属種を含有するものであってもよい。そのようなものの具体例としては、例えば、Cuフタロシアニン、チタニルフタロシアニン、アルミニウムフタロシアニクロライドなどを挙げることができる。これらの中でも、例えば、Cuフタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどが好適に使用することができる。

【0018】なお、このp型半導体層の形成は、公知の方法等の各種の方法を用いて行うことができる。その際、該p型半導体層は、単結晶ウエハ、多結晶ウエハ、蒸着法、CVD法、溶媒塗布法などによる多結晶若しくはアモルファス状の膜、あるいはこれらの組み合わせた層など各種の形態若しくは性状の層として適宜選定することができる。例えば、p型シリコンを用いる場合、p型半導体特性を有する、単結晶シリコンウエハ、多結晶シリコンウエハ、CVD法等によって形成されたアモルファスシリコン、あるいはこれらの複合系材料などを適宜使用することができ、これらの中でも、価格の点から

通常、多結晶シリコンやアモルファスシリコンが好適である。また、金属フタロシアニン等の有機系のp型半導体材料の場合には、製膜操作が簡便であるという点から、通常、溶媒塗布法や真空蒸着法によって形成した層が好適に使用される。

【0019】更に、該p型半導体層には、必要に応じて本発明の目的を阻害しない範囲で、p型半導体材料以外の他の成分を含有させてもよい。例えば、適当なバインダー材を利用して層形成を行ってもよいし、また、適宜、光増感剤やドーピング剤を添加してもよい。

【0020】本発明の素子の構成要素として用いる前記フラーレン層は、1種又は2種以上のフラーレン類からなる層として構成される。該フラーレン層に用いるフラーレン類としては、例えば、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>84</sub>等の各種の炭素数のフラーレン類を挙げることができ、これらは、1種単独で使用するのことができるし、あるいは2種以上を混合物等として併用することもできる。これらの中でも、特に、フラーレンC<sub>60</sub>、あるいは、フラーレンC<sub>60</sub>を主成分としこれにフラーレンC<sub>70</sub>等の他のフラーレン類を含有するものなどが好適に使用される。

【0021】なお、これらフラーレン類若しくはフラーレン層には、必要に応じて、適当なドーピング剤を適宜添加してもよく、その際、予めドーピングしたフラーレン類を用いてフラーレン層を形成してもよい。また、これらフラーレン類若しくはフラーレン層には、本発明の目的を阻害しない範囲で他の成分を含有していてもよいし、あるいは必要に応じて適宜他の成分を添加して層形成されたものであってもよい。すなわち、フラーレン層の形成原料として、高純度のフラーレン類を用いてよく、少量の不純物を含有するフラーレン類を用いてもよい。また、適当なバインダー材を利用してフラーレン層を形成させてもよい。

【0022】本発明の素子の構成要素として用いる前記バック電極は、各種の導電性を有する材質のものによって構成することができる。このバック電極としては、通常、例えば、Al、Au、Mg-Ag合金等の金属電極が好適に使用されるが、必ずしも金属系のものに限定されるものではなく、必要に応じて例えば、導電性酸化物や導電性樹脂等の金属電極以外のものも利用することができる。

【0023】前記p型半導体層の厚みとしては、通常、5~200nm、好ましくは、10~150nmの範囲に選定するのが適当である。この厚みが、5nm未満では、p型半導体としての効果（例えば、p-n接合に由来する光電流効率、整流特性などの向上効果）が十分に発揮されないことがあり、一方、この厚みが200nmを超えるようにあまり厚くしても、その厚みの増加に見合った効果の更なる向上は見られず、かえって内部抵抗の増加等により性能が低下するなどの支障が生じることがある。

【0024】前記フラーレン層の厚みとしては、通常、用いるフラーレン類の単分子層として厚み（例えば、5 nm程度）～200 nm、好ましくは、10～150 nmの範囲に選定するのが適当である。このように、このフラーレン層の厚みの下限は使用するフラーレン類の単分子層としての厚みとすることができ、より高く安定な光電変換特性を実現させるためには上記のように10 nm以上の厚みとすることが好ましい。このように、均一な単分子層以上の厚みのフラーレン層を設けることによって、高い光電流効率及び高い整流性等の優れた光電変換特性が発揮されると共に、p型半導体層に有機系のp型半導体材料を用いた場合にも高い耐候性を有する（例えば、高輝度の光源でも光劣化のない耐久性のよい）高性能の光電変換素子を実現することができるのである。一方、このフラーレン層の厚みが200 nmを超えるようにあまり厚くしても、その厚みの増加に見合った効果の更なる向上は見られず、かえって内部抵抗の増加等により性能が低下するなどの支障が生じることがある。

【0025】なお、前記透明基材、透明電極及びバック電極のそれぞれの厚みとしては、特に制限はなく、使用目的等に応じて適宜適当な厚みに選定すればよい。

【0026】本発明の素子は、前記透明基材上の前記透明電極上に前記p型半導体層、前記フラーレン層及び前記バック電極が、この順序で積層されている構成を有していることが重要である。図1は、本発明の素子の構成の1例を示す断面説明図であるが、このように、少なくとも、透明基材1、透明電極2、p型半導体層3、フラーレン層4及びバック電極5が順次積層された構成とすればよい。

【0027】なお、図1の例においては、各層は、それぞれ単層構造として示されているが、これらの透明基材、透明電極、p型半導体層、フラーレン層及びバック電極は、それぞれ必要に応じて2層以上からなる多層構造としてもよい。また、これら各層の間には、必要に応じて本発明の目的を阻害しない範囲で、適当な中間層を設けてもよい。例えば、p型半導体層とフラーレン層の間に適当な厚みのi型半導体層を設けてもよいし、金属電極面には酸化物層が形成されていてもよい。

【0028】図1にも示すように、もちろん、この素子には、通常行われるように適宜リード線6及び7等の外部回路に接続する機構を設けることができる。

【0029】本発明の素子の光電変換素子としての使用時には、図1に示すように照射光8が透明基材1の面から素子内に照射導入されることになる。その際、効率よく光起電力が発生し、高い整流性を示す。この素子の場合、光照射によって、透明電極2が正極（+極）となり、バック電極5が負極（-極）となるので、使用時には図1に示す方向の光電流9が流れることになる。

【0030】なお、本発明の素子において、前記フラー

レン層は、n型半導体として機能する。本発明の素子は、高い光電流量子効率及び優れた整流性を示すが、これらの優れた特性は、少なくとも、p型半導体層とn型半導体として機能するフラーレン層の組み合わせ効果（p-n接合）によって実現されているものと考えられる。

【0031】本発明の素子は、公知の各種の製膜法や積層手法等の種々の手法を用いて製造することができる。例えば、前記それぞれの層や電極は、真空蒸着、スパッタリング、溶液や分散液の塗布及び乾燥などの各種の手法を適用して形成することができる。また、前記したように、特に、フラーレン層やp型半導体層を形成させる際に、適宜適当なバインダーを用いて結着させてもよい。

【0032】また、各層の積層順序としても特に制限はなく、任意の順序で構成することができる。例えば、透明基材の所定の面上に予め透明電極を形成させ、この透明電極に、順次、p型半導体層、フラーレン層及びバック電極を形成してもよいし、あるいは、バック電極の所定の面上に、フラーレン層、p型半導体層を順次形成し、該p型半導体層上に、透明基材に支持された透明電極を接合してもよい。もちろん、p型半導体層の面上に透明電極を形成して素子を構成してもよい。このように、本発明の素子は種々の製造工程及び方式によって製造可能である。

【0033】以上詳細に説明したように、本発明の光電変換素子は、フラーレン層とp型半導体層を用い、これらと、少なくとも、透明基材、透明電極、バック電極を上記の特定の順序で配置した積層構成としているので、高い光電流効率及び高い整流性等の優れた光電変換特性を示すと共に、p型半導体層に有機系のp型半導体材料を用いた場合にも高い耐候性を発揮し、例えば、高輝度の光源でも光劣化のない耐久性のよい高性能の光電変換素子である。また、本発明の光電変換素子は、特に、真空蒸着法や溶液塗布法によって簡単に製膜可能な溶媒有機系p型半導体材料を好適に用いることができるので、この点からも素子の製造が著しく容易で、製造コストを低減できるなどの製造上の利点も有している。

【0034】したがって、本発明の光電変換素子は、例えば、太陽電池をはじめ、受光センサ、光センサ等の各種の用途分野における光電変換素子として好適に利用することができる。

【0035】

【実施例】以下に、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】実施例1

ITO膜付ガラス基板のそのITO膜の面上にp型半導体としてCuフタロシアニンを40 nmの厚みに真空蒸着し、その上に、C<sub>60</sub>を40 nmの厚みに真空蒸着し、

該C<sub>60</sub>層の面上にバック電極としてマグネシウム-銀合金を蒸着し素子を形成した。該素子に熱線カットフィルターを付けたタングステンランプの光をレンズで集光し、照射し、その際、ITO膜(透明電極)とバック電極間に発生する光起電力を測定した。入射パワー270 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射した時、開放端電圧0.25 V、短絡電流2.5 mA/cm<sup>2</sup>、パワー変換効率0.07%であった。

#### 【0037】比較例1

n型半導体としてN、N-ビス(2,5-ジターシャリ-  
ブチルフェニル)-3,4,9,10-ペリレンジカル  
ボキシイミドの層を形成された以外は、実施例1と同  
様の操作で素子を作製した。この素子について同様、光  
電変換特性を測定した結果、ほとんど光起電力は観察さ  
れなかった。これら公知のp型、n型の有機半導体の組  
合せでは、光源の入射パワーが大きいと、光起電力を得  
ることができないことを確認した。

【0038】この結果と実施例1の結果からもフラー  
レンの1種であるC<sub>60</sub>を積層した光電変換素子が光耐性に  
優れていることを示している。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明の光電変換素子は、C<sub>60</sub>等のフ  
ラーレン類からなるフラーレン層とp型半導体層を組み合  
わせて構成した新規な光電変換素子であって、また、こ  
れらの層と、少なくとも、透明基材、透明電極、バック  
電極を上記の特定の順序で配置した積層構成としている  
ので、高い光電流効率及び高い整流性等の優れた光電変  
換特性を示すと共に、p型半導体層に有機系のp型半導

体材料を用いた場合にも高い耐候性が得られ、高輝度の  
光源でも光劣化のないなど優れた性能を発揮する。ま  
た、本発明の光電変換素子は、特に、真空蒸着法や溶液  
塗布法等の簡単な製膜法によって容易に製膜することが  
できる有機系p型半導体材料を好適に用いることがで  
き、また、フラーレン層も同様に容易に製膜することが  
できるので、この点からも素子の製造が著しく容易で、  
製造コストを低減できるなどの製造上の利点も有してい  
る。

【0040】すなわち、本発明によると、上記の基本特  
性及び実用性に優れ、また、生産性にも優れるなどの利  
点を有し、例えば、太陽電池等の各種の用途に有利に利  
用することができる新規な光電変換素子を提供すること  
ができ、その産業上の価値は極めて大きい。

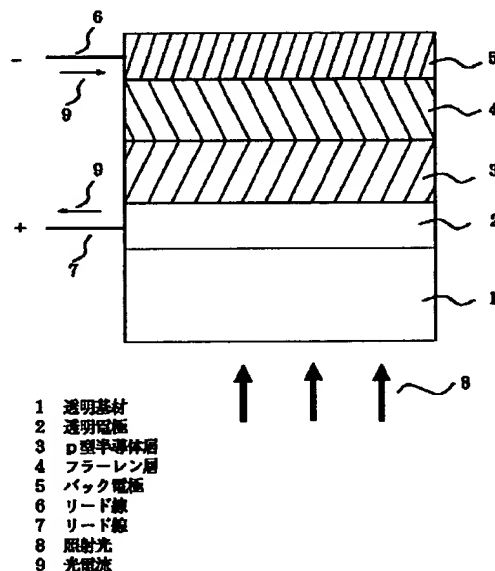
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換素子の構成の1例を示す断面  
説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 透明基材
- 2 透明電極
- 3 p型半導体層
- 4 フラーレン層
- 5 バック電極
- 6 リード線
- 7 リード線
- 8 照射光
- 9 光電流

【図1】



**WEST****End-of-Result-Set**

Generate Collection

Print

L13: Entry 11 of 11

File: DWPI

Dec 17, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1994-029719

DERWENT-WEEK: 199404

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photoelectric conversion element - has p=type semiconductor layers, fullerene layer, back electrodes laminated on transparent electrode on transparent base material  
NoAbstract

PATENT-ASSIGNEE: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

PRIORITY-DATA: 1992JP-0166790 (June 3, 1992)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05335614 A	December 17, 1993		005	H01L031/10

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05335614A	June 3, 1992	1992JP-0166790	

INT-CL (IPC): H01L 31/04; H01L 31/10

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

DERWENT-CLASS: E36 L03 U12 X15

CPI-CODES: E31-N04D; L04-E05D;

EPI-CODES: U12-A02A2X; U12-A02A4A; U12-A02B5X; X15-A02A;